

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-229213

(43)公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

V

C 2 3 C 16/50

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

H 0 5 H 1/46

H 0 5 H 1/46

M

A

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-354122

(22)出願日 平成9年(1997)12月8日

(31)優先権主張番号 特願平8-352131

(32)優先日 平8(1996)12月12日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 西元 智紀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

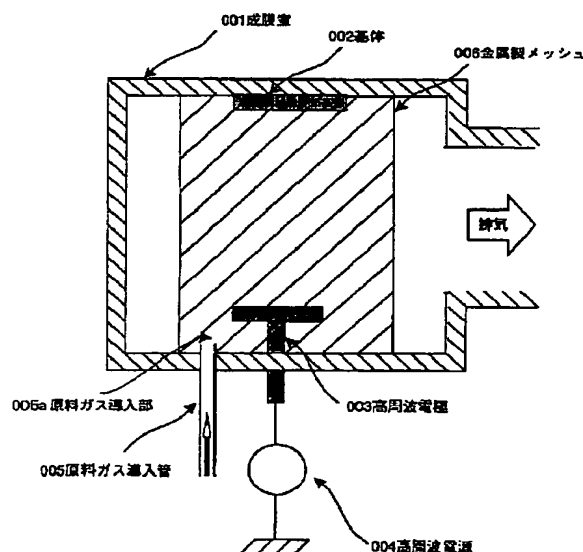
(74)代理人 弁理士 長尾 達也

(54)【発明の名称】 半導体薄膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、プラズマCVD法で低コスト、高品質の半導体薄膜を形成する方法を提供することを目的としている。

【解決手段】本発明は、周波数が50～2000MHz、圧力が0.005～0.5torrの範囲でプラズマCVD法により半導体薄膜を形成すること、成膜室内に金属製メッシュを実質的にプラズマを閉じ込めるように配設すること、原料ガスの分解および基板表面上での堆積膜形成反応が促進され、高品質の半導体薄膜を高速で形成できること、等の特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】成膜室に原料ガス及び高周波電力を導入し、プラズマを発生させて基体上に半導体薄膜を形成するプラズマCVD法による半導体薄膜の形成方法において、前記高周波電力の周波数が50～2000MHzの範囲にあり、前記高周波電力の投入電力密度が0.001～1.0w/cm²の範囲にあり、かつ、その形成圧力が0.005～0.5torrの範囲にあり、かつ、基体温度が150～500℃の範囲にあり、かつ、基体と原料ガス導入部の間に、実質的にプラズマを閉じ込めるように、金属製メッシュを配設して半導体薄膜を形成することを特徴とする半導体薄膜の形成方法。

【請求項2】前記高周波電力の周波数が50～200MHzの範囲にあり、かつ、基体温度が150～500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.1～0.5torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.001～0.2w/cm²の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項3】前記高周波電力の周波数が200～550MHzの範囲にあり、かつ、基体温度が150～500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.01～0.3torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01～0.5w/cm²の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項4】前記高周波電力の周波数が550～2000MHzの範囲にあり、かつ、基体温度が150～500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.005～0.1torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01～1.0w/cm²の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項5】前記金属製メッシュを成膜室に電気的に接地したことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項6】前記金属製メッシュを成膜室と電気的に絶縁し、前記金属製メッシュにDCバイアスを印加したことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項7】前記金属製メッシュを成膜室と電気的に絶縁し、前記金属製メッシュにRFバイアスを印加したことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項8】前記金属製メッシュを通電加熱したことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項9】前記金属製メッシュは線状の素材を編み込むことにより形成されることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項10】前記金属製メッシュは金属板を伸張することにより形成されることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項11】前記金属製メッシュは金属板より型を打ち抜くことにより形成されることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項12】前記金属製メッシュの開口率が30～95%の範囲にあり、かつ、メッシュ開口部の長径が5～30mmの範囲にあることを特徴とする請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項13】前記金属製メッシュがFe、Al、Cu、Ni、Wのうちの少なくとも1つの元素より構成されることを特徴とする請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項14】前記金属製メッシュの材料の抵抗率が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ よりも小であることを特徴とする請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項15】前記半導体薄膜が微結晶層を含有する非晶質半導体、或は微結晶半導体であることを特徴とする請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高周波および半導体形成用の原料ガスを用いた半導体薄膜の形成方法、特に微結晶層を含有する非晶質半導体薄膜或は微結晶半導体膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば、アモルファス（非晶質）シリコン膜等を用いた光起電力素子の作製には、一般的には、プラズマCVD法が広く用いられており、企業化されている。しかしながら、光起電力素子を電力需要を賄うものとして確立させるためには、使用する光起電力素子が、光電変換効率が十分に高く、特性安定性に優れたものであり、且つ大量生産し得るものであることが基本的に要求される。そのためには、アモルファスシリコン膜等を用いた光起電力素子の作製においては、電気的、光学的、光導電的あるいは機械的特性及び繰り返し使用での疲労特性あるいは使用環境特性の向上を図るとともに、大面積化、膜厚及び膜質の均一化を図りながら、しかも高速成膜によって再現性のある量産化を図らねばならないため、これらのことが、今後改善すべき問題点として指摘されている。

【0003】その中で、これまでマイクロ波プラズマCVD法による堆積膜作製方法については多くの報告がなされている。例えば、“Chemical Vapor deposition of a-SiGe:H films utilizing a microwave-excited plasma”

T. Watanabe, M. Tanaka, K. Azuma, M. Nakatani, T. Sonobe, T.

Simada, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, No. 4, April, 1987, pp. L288-L290, "Microwave-excited plasma CVD of a-Si:H films utilizing a hydrogen plasma stream or by direct excitation of silane"

T. Watanabe, M. Tanaka, K. Azuma, M. Nakatani, T. Sonobe, T. Simada, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, No. 8, August, 1987, pp. 1215-1218等にECRを使用したマイクロ波プラズマCVD法が記述されている。

【0004】また、特開昭59-16328号公報「プラズマ気相反応装置」にはマイクロ波プラズマCVD法で半導体膜を堆積する方法が示されている。更に特開昭59-56724号公報「マイクロ波プラズマによる薄膜作製方法」にもマイクロ波プラズマCVD法で半導体膜を堆積する方法が示されている。また、RFプラズマCVD法においてアノードとカソードの間にメッシュ状の第三の電極を設ける堆積膜の作製法が、"Preparation of highly photosensitive hydrogenated amorphous Si-Ge alloys using a triode plasma reactor" A. Matsuda et. al., Applied Physics Letters, Vol. 47 No. 10, 15, November 1985 pp. 1061-1063に示されている。さらに、光起電力素子を用いる発電方式にあっては、単位モジュールを直列又は並列に接続し、ユニット化して所望の電流、電圧を得る形式が採用されることが多く、各モジュールにおいては断線やショートが生起しないことが要求される。加えて、各モジュール間の出力電圧や出力電流のばらつきのないことが重要である。こうしたことから、少なくとも単位モジュールを作製する段階で、その最大の特性決定要素である半導体層そのものの特性均一性が確保されていることが要求される。そして、モジュール設計をしやすくし、且つモジュール組立工程の簡略化できるようにする観点から大面積に亘って特性均一性の優れた半導体堆積膜が提供されることが光起電力素子の量産性を高め、生産コストの大幅な低減を達成せしめるについて要求される。

【0005】光起電力素子については、その重要な構成要素たる半導体層は、いわゆるpn接合、pin接合等の半導体接合がなされている。アモルファスシリコン等の薄膜半導体を用いる場合、ホスフィン(PH₃)、ジボラン(B₂H₆)等のドーパントとなる元素を含む原料

ガスを主原料ガスであるシラン等に混合してグロー放電分解することにより所望の導電型を有する半導体膜が得られ、所望の基板上にこれらの半導体膜を順次積層作製することによって容易に前述の半導体接合が達成できることが知られている。そしてこのことから、アモルファスシリコン系の光起電力素子を作製するについて、その各々の半導体層作製の独立した成膜室を設け、該成膜室にて各々の半導体層の作製を行う方法が提案されている。

【0006】因に米国特許第4,400,409号明細書には、ロール・ツー・ロール(Roll to Roll)方式を採用した連続プラズマCVD装置が開示されている。この装置によれば、複数のグロー放電領域を設け、所望の幅の十分に長い可撓性の基板を、該基板が前記各グロー放電領域を順次貫通する経路に沿って配置し、前記各グロー放電領域において必要とされる導電型の半導体層を堆積しつつ、前記基板をその長手方向に連続的に搬送せしめることによって、半導体接合を有する素子を連続作製することができるとされている。なお、該明細書においては、各半導体層作製時に用いるドーパントガスが他のグロー放電領域へ拡散、混入するのを防止するにはガスゲートが用いられている。具体的には、前記各グロー放電領域同志を、スリット状の分離通路によって相互に分離し、さらに該分離通路に例えばAr、H₂等の掃気用ガスの流れを形成させる手段が採用されている。こうしたことからこのロール・ツー・ロール方式は、半導体素子の量産に適する方式であるものの、前述したように、光起電力素子を大量に普及させるためには、さらなる光電変換効率、特性安定性や特性均一性の向上、製造コストの低減が望まれている。

【0007】特に、光電変換効率や特性安定性の向上のためには、各単位モジュールの光電変換効率や特性劣化率を0.1%刻み(割合で約1.01倍相当)で改良するのは当然であるが、更には、単位モジュールを直列又は並列に接続し、ユニット化した際には、ユニットを構成する各単位モジュールの内の最小の電流又は電圧特性の単位モジュールが律速してユニットの特性が決定するため、各単位モジュールの平均特性を向上させるだけでなく、特性バラツキも小さくすることが非常に重要となる。そのために単位モジュールを作製する段階でその最大の特性決定要素である半導体層そのものの特性均一性を確保することが望まれている。また、製造コストの低減のために、各モジュールにおいては断線やショートが生起しないように、半導体層の欠陥を減らすことにより、歩留りを向上させることが強く望まれている。

【0008】近年、アモルファスシリコン太陽電池の構成層に微結晶シリコンを用いる試みがなされている。例えば、"Intrinsic Microcrystalline Silicon(μ c-Si:H)-A Promising New Thin Film So

lar Cell Material" J. Meier, S. Dubail, R. Fluckiger, D. Fisher, H. Keppner, A. Shah, Proceedings of First WCPEC; Dec 5-9, 1994; Hawaii, pp. L409-L412には、周波数70MHzのVHFを用いて作成した微結晶シリコンで構成された、光劣化を伴わないpin素子が報告されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような微結晶シリコンで構成された、光劣化を伴わないpin素子光においても、その光電変換効率はシングル構造のセルで5%以下であり、既存のアモルファスシリコン太陽電池と比較した場合、アモルファスシリコン太陽電池に光劣化があることを考慮にいれても、良好とはいえない。さらに、これまで一般に、微結晶シリコン膜の堆積速度は1Å/s以下と遅く、かつ、太陽電池として十分な特性を発揮するのに必要な微結晶シリコン層の膜厚は1μm以上と厚く、従って、量産時におけるスループットを向上させるににくいという問題があった。このように、微結晶シリコンには光劣化を伴わないという優れた特徴を有する一方で、太陽電池に適用した場合には、変換効率が低く、また、量産性も劣るという欠点があった。

【0010】そこで、本発明は、このような課題を解決するため、微結晶シリコン膜などの半導体薄膜を高品質、高速で形成でき、成膜室のメンテナンス性も向上し、生産時のスループットを向上させることの可能な半導体薄膜の形成方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、半導体薄膜の形成方法をつぎのように構成したことを特徴とするものである。すなわち、本発明の半導体薄膜の形成方法は、成膜室に原料ガス及び高周波電力を導入し、プラズマを発生させて基体上に半導体薄膜を形成するプラズマCVD法による半導体薄膜の形成方法において、前記高周波電力の周波数が50~2000MHzの範囲にあり、前記高周波電力の投入電力密度が0.001~1.0w/cm²の範囲にあり、かつ、その形成圧力が0.005~0.5torrの範囲にあり、かつ、基体温度が150~500℃の範囲にあり、かつ、基体と原料ガス導入部の間に、実質的にプラズマを閉じ込めるように、金属製メッシュを配設して半導体薄膜を形成することを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記高周波電力の周波数が50~2000MHzの範囲にあり、かつ、基体温度が150~500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.1~0.5torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.001~0.2w/cm²の範囲にあることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形

成方法は、前記高周波電力の周波数が200~550MHzの範囲にあり、かつ、基体温度が150~500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.01~0.3torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01~0.5w/cm²の範囲にあることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記高周波電力の周波数が550~2000MHzの範囲にあり、かつ、基体温度が150~500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.005~0.1torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01~1.0w/cm²の範囲にあることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュを成膜室に電気的に接地したことを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュを成膜室と電気的に絶縁し、前記金属製メッシュにDCバイアスを印加したことを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュを成膜室と電気的に絶縁し、前記金属製メッシュにRFバイアスを印加したことを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュを通電加熱したことを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュが線状の素材を編み込むことにより形成されることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュが金属板を伸張することにより形成されることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュが金属板より型を打ち抜くことにより形成されることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュの開口率が30~95%の範囲にあり、かつ、メッシュ開口部の長径が5~30mmの範囲にあることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュがFe、Al、Cu、Ni、Wのうちの少なくとも1つの元素より構成されることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記金属製メッシュの材料の抵抗率が1×10⁻³Ωcmよりも小であることを特徴としている。また、本発明の半導体薄膜の形成方法は、前記半導体薄膜が微結晶層を含有する非晶質半導体、或は微結晶半導体であることを特徴としている。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の発明者は、前述の問題点を解決するために鋭意研究を重ねてきた結果、良質の微結晶シリコン膜（微結晶層を含有する非晶質シリコン膜も含む）を高速で形成するための方法として、50MHz~2GHz（2000MHz）の高周波を用い、前記高周波電力の投入電力密度が0.001~1.0w/cm²の範囲にあり、かつ、圧力0.005~0.5torrの範囲で、プラズマを金属製メッシュで実質的に閉じ込めるとともに、必要に応じて金属製メッシュにDC

やRF等のバイアスを印加することや、金属製メッシュを通電加熱することが有効であることを見出した。

【0013】このように、金属製メッシュでプラズマを実質的に閉じ込めることが、微結晶シリコン膜の高品質化に寄与することについての詳細は定かでないが、以下の1~4の要因が考えられる。

1. メッシュで包囲された空間に高周波電力を集中的に投入することができるとともに、メッシュによって排気コンダクタンスが実質的に低下するので、成膜ガスの分解・活性化が促進され、高密度のプラズマを発生させることができる。メッシュを接地した場合には、プラズマ中の異常な電荷蓄積を速やかに解消させ、スパーク等の異常放電を防いで、放電の安定性を向上できる。金属製メッシュを用いない場合と、接地した金属製メッシュを用いた場合について、i型微結晶シリコン薄膜を堆積した時の堆積速度の比較を図5に示す。接地した金属製メッシュを用いてプラズマを閉じ込めることによって、成膜速度を向上させることができた。また金属メッシュを用いた場合、異常放電（スパーク）の発生回数を約1/3に、大幅に低減することができた。

2. また、必要に応じて金属製メッシュを成膜室から電氣的に絶縁し、該金属製メッシュにDCやRF等のバイアスを加え、プラズマ中の薄膜形成種を取捨選択することが可能となる。また、メッシュを通電加熱することにより、原料ガスを分解し、薄膜形成を促進することができる。

3. 成膜室壁面からのプラズマ内部への剥離膜の飛来が低減され、放電の安定性が向上するので形成薄膜を高品質化できる。

4. プラズマの拡散を抑制できるので成膜室壁面等、所望部位以外への膜の堆積を防止でき、メンテナンス性が向上する。

【0014】つぎに、図2に本発明の内容を具体的に説明するための概略図を示す。基体002は成膜室001上部に保持され、所望の温度に加熱されている。原料ガス導入管005を通して、成膜室001下部の原料ガス導入部005aより成膜室001内部に成膜ガスが導入される。成膜ガスは排気ポンプを使って同図右方へと排気される。高周波電力は高周波電源004から、高周波電極003を通して成膜室001内部へ導入され原料ガスを分解・励起しプラズマを発生させる。基体002、高周波電極003、および原料ガス導入部004は金属製メッシュ006に包囲されており、発生したプラズマは実質的に金属製メッシュ006内に閉じ込められている点が、図1に示す従来例と異なる。微結晶シリコン膜を形成する為の原料ガスとしては、シリコン原子を含有し、かつ、ガス化し得る化合物、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiFH_3 、 SiF_2H_2 、 SiF_3H 、 Si_2H_4 、 SiD_4 、 SiHD_3 、 SiH_2D_2 、 SiH_3D 、 SiFD_3 、 SiF_2D_2 、 $\text{Si}_2\text{D}_2\text{H}_2$ 、 Si

H_2Cl_2 等が挙げられる。

【0015】これらシリコン原子を含有する化合物は、単独で或は、 H_2 、 He 、 Ar 、 Ne 、 Kr 、 Xe 等の希釈ガスを混合して用いることができる。微結晶シリコン膜の形成に好都合な形成条件としては、高周波電力の周波数が50~2000MHzの範囲にあり、かつ、高周波電力の投入電力密度が0.001~1.0w/cm²の範囲にあり、かつ、その形成圧力が0.005~0.5torrの範囲にあり、かつ、基体温度が150~500℃の範囲にあることが挙げられる。特に、高周波の周波数が50~200MHzの範囲にあるときは、基体温度が150~500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.1~0.5torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.001~0.2w/cm²の範囲にあることが好ましい。また、高周波電力の周波数が200~550MHzの範囲にあるときは、基体温度が150~500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.01~0.3torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01~0.5w/cm²の範囲にあることが好ましい。さらに、前記高周波電力の周波数が550~2000MHzの範囲にあるときは、基体温度が150~500℃の範囲にあり、かつ、形成圧力が0.005~0.1torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01~1.0w/cm²の範囲にあることが好ましい。

【0016】金属製メッシュを構成する材料としては、Fe、Al、Cu、Ni、W等の金属の単体あるいは合金であることが好ましく、加工が容易という点でAlが、通電加熱耐性に優れているという点でWが特に好ましい。また、プラズマ中の帯電粒子をすみやかに接地電位に移動させるという観点からは、金属製メッシュを構成する材料の抵抗率は $1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ よりも小であることが好ましい。また、金属製メッシュの形状としては、線状の素材を編んだものであれば、金属製メッシュの機械的強度を維持したまま容易に開口率を増大させることに好都合である。また、板状の素材に細かい切り目をいれて引き広げたもの（エキスパンディドメタル）やパンチングメタル等はメッシュ全体の電氣的接触が完全であるため、プラズマからの帯電粒子を電荷を速やかに除去する目的には特に都合が良い。プラズマを取り囲む金属メッシュの金属部の表面積をできるだけ大きくしたいときには、エキスパンディドメタルが、逆に、表面積を小さくしたいときには、パンチングメタルが好ましい。さらに、いずれのタイプの金属メッシュでも、開口率は30~95%でかつ、開口部の長径が5~30mmの範囲にあることが、プラズマ中の活性種の選択性や高周波の遮断性を確保できるとともに、金属メッシュの外側へ飛散する堆積膜形成粒子を抑制し、成膜室のメンテナンス性も向上できるという観点から望ましい。

【0017】

【実施例】以下、実施例を用いて発明を具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の内容を何ら限定するものではない。

【実施例1】図2に本発明の実施例1を示す。基体は成膜室001上部に保持され、所望の温度に加熱されている。原料ガス導入管005を通して、成膜室001下部より成膜室001内部に成膜ガスが導入される。成膜ガスは排気ポンプを使って同図右方へと排気される。高周波電力は高周波電源004から、高周波電極003を通して成膜室001内部へ導入され原料ガスを分解・励起*10

*しプラズマを発生させる。基体002、高周波電極003、および原料ガス導入部005aは金属製メッシュ006に包囲されており、発生したプラズマは実質的に金属製メッシュ006内に閉じ込められている。この成膜装置を用いて、i型微結晶シリコン膜の形成を行った。i型微結晶シリコン膜の形成条件を表1～表3に掲げる。

【0018】

【表1】

i層の形成条件例 (周波数 $f=105\text{MHz}$)

ガス流量	SiH_4 60 sccm	H_2 1800 sccm
形成温度	250 °C	
形成圧力	0.25 torr	
VHF(105MHz)電力	150W	
RF(13.56MHz)電力	10w	
形成速度	～ 7.0 Å/s	

【0019】

※ ※【表2】

i層の形成条件例 (周波数 $f=500\text{MHz}$)

ガス流量	SiH_4 55 sccm	H_2 1250 sccm
形成温度	400 °C	
形成圧力	0.025 torr	
VHF(500MHz)電力	80W	
RF(13.56MHz)電力	10w	
形成速度	～ 7.0 Å/s	

【0020】

★ ★【表3】

i層の形成条件例 (周波数 $f=1000\text{MHz}$)

ガス流量	SiH_4 40 sccm	H_2 1200 sccm
形成温度	400 °C	
形成圧力	0.010 torr	
VHF(1000MHz)電力	50W	
RF(13.56MHz)電力	10w	
形成速度	～ 7.0 Å/s	

原料ガスとしては、 SiH_4 を希釈ガスである水素と合わせて用いている。プラズマ生起用の高周波としては、周波数50～2000MHzの高周波に周波数13.56MHzのRFを重畳したものをを用い、成膜電極003を通して成膜室001内部に投入している。金属製メ

ッシュ006にはAl製エキパンディッドメタルのものを使用した。メッシュは円筒形をしており、ガス導入部と基体002の間に位置し、実質的にプラズマを閉じ込めるように配設した。この例では、金属製メッシュ006はステンレス製の成膜室001に電氣的に接地してある。

【0021】上記成膜条件で、i型微結晶シリコン膜を堆積したときの堆積速度を、金属製メッシュ006を使用しない場合(図1)の堆積速度と比較して、図5に示す。金属製メッシュ006を使用した時の堆積速度は、金属製メッシュを使用しない場合の堆積速度よりも、約26%向上させることができた。これは、金属製メッシュ006で実質的にプラズマを閉じ込める事によって、原料ガスの分解、活性化が促進され高密度で、高電子温度のプラズマが生成されたためと考えられる。

【0022】また、同様に、金属製メッシュ006を用いた場合と用いない場合で、単位時間当たりの異常放電(スパーク)の発生回数の比較を行った。金属メッシュ006の採用によって異常放電回数は10回から3回に低減した。これは、プラズマ中の異常な電荷蓄積を金属製メッシュ006によって速やかに解消できた結果と考えられる。このようにして、金属製メッシュ006を用いて実質的にプラズマを閉じ込めることにより、堆積速度を向上させつつ、放電を安定化できることが確かめられた。

【0023】次に、前述の金属製メッシュ006を用いて形成したi型微結晶シリコン膜の品質をpin型太陽電池を作成し、その光電変換効率を測定することによって評価した。pin型太陽電池の構成を図9に示す。まず、ステンレス基板009上に裏面反射層として、銀膜010を5000Å、酸化亜鉛膜011を2μm、この順に堆積した。その後、n型微結晶シリコン膜012を約300Å、前述のi型微結晶シリコン膜013を約6000Å、p型微結晶シリコン膜014を約100Å、この順に堆積した。n型層およびp型層の形成条件は表4~表5に掲げてある。

【0024】続いて、反射防止膜兼表面電極として酸化インジウムスズ膜015を700Å堆積し、最後に集電電極016としてAu 7000Åをこの順に堆積した。i型微結晶シリコン膜013の形成周波数を変化させた時の、変換効率の変化を図6に示す。およそ50M*

* Hzから2000MHzの範囲で、従来の13.56MHzの高周波を用いた場合より良好な変換効率が得られている。次に、周波数 $f=105\text{MHz}$ 、500MHz、1000MHzの各周波数における変換効率の基体温度依存、形成圧力依存、及び投入電力密度依存を検討した。結果例をまとめて示すと図7-1~図7-3のようになった。良好な変換効率が得られたのは、高周波電力の周波数が50~200MHzの範囲にあるときは、形成圧力が0.1~0.5torrの範囲で、かつ、高周波の投入電力密度が0.001~0.2w/cm³の範囲にあった。また、高周波電力の周波数が200~550MHzの範囲にあるときは、形成圧力が0.01~0.3torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01~0.5w/cm³の範囲にあった。また、高周波電力の周波数が550~2000MHzの範囲にあるときは、形成圧力が0.005~0.1torrの範囲にあり、かつ、高周波の投入電力密度が0.01~1.0w/cm³の範囲にあった。この様に、周波数範囲に応じて、形成圧力や投入電力密度等を適正化することにより、50~2000MHzに及ぶ周波数範囲で、放電の安定性を維持しながら、高品質の微結晶シリコン膜を形成することが可能となった。次に、i型微結晶シリコン膜013の形成周波数を500MHzとした場合の金属製メッシュ006の開口率と放電安定性及びメッシュからのプラズマの漏れの相関を表6に示す。開口率30~95%の範囲で良好な特性が得られている。開口率を60%としたときの、メッシュの開口部の長径と放電安定性及びメッシュからのプラズマの漏れの相関を表7に示す。長径は5~30mmが好適であった。さらに、メッシュ材料の抵抗率と放電の安定性を調べた。結果を表8に示す。抵抗率が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下のときが好適であり、このとき異常放電の発生回数は極めて小となった。

【0025】

【表4】

n層の形成条件(n型微結晶シリコン: 膜厚 200Å)

ガス流量	SiH ₄ /H ₂ (10%)	4.0 sccm	PH ₃ /H ₂ (2%)	1.0 sccm	H ₂	100 sccm
形成圧力		1.0 torr				
形成温度		230℃				
RF(13.56MHz)電力		15W				
形成速度		0.4 Å/s				

【0026】

【表5】

p 層の形成条件(p 型微結晶シリコン: 膜厚 100Å)

ガス流量	SiH ₄ /H ₂ (10%) 1.0 sccm	BF ₃ /H ₂ (2%) 0.2 sccm	H ₂ 35 sccm
形成圧力	2.0 torr		
形成温度	170 °C		
RF(13.56MHz)電力	33 W		
形成速度	0.6 Å/s		

【0027】

10【表6】

開口率 (%)	放電安定度 (○大△中×小)	プラズマの漏れ (○小△中×大)
20	△	○
30	○	○
95	○	○
99	×	△

【0028】

※ ※【表7】

長径 (mm)	放電安定度 (○大△中×小)	プラズマの漏れ (○小△中×大)
1	△	○
5	○	○
30	○	△
50	△	×

【0029】

★ ★【表8】

抵抗率 (×10 ² Ω cm)	放電安定度 (○大△中×小)
0.3	○
1	○
7	△
15	△

〔実施例2〕図3に本発明を具体的に説明するための実施例2を示す。基体002は成膜室001上部に保持され、所望の温度に加熱されている。原料ガス導入管005を通して、成膜室001下部より成膜室001内部に成膜ガスが導入される。成膜ガスは排気ポンプを使って同図右方へと排気される。高周波電力は高周波電源004から、高周波電極003を通して成膜室001内部へ導入され原料ガスを分解・励起しプラズマを発生させる。基体002、高周波電極003、および原料ガス導入部005aは金属製メッシュ006に包囲されており、発生したプラズマは実質的に金属製メッシュ006内に閉じ込められている。この例では金属製メッシュ006は絶縁支持体007によって、成膜室001と電気的に分離されている。この場合金属製メッシュ006には、バイアス電源008を通して、DCやRF等のバイ

アスを印加し、成膜に好都合なイオンを積極的にプラズマ中に閉じ込めたり、あるいは、成膜に不都合なイオンを排除したりすることが可能となる。また、必要に応じて、金属製メッシュ006から基体002に向かって、プラズマ中のイオンを加速し、イオンのエネルギーを基体表面に与えることで、堆積膜表面を活性化させ、膜質を向上させるという効果が期待できる。

【0030】金属製メッシュ006としてAl（アルミニウム）を用い、+100VのDCバイアスを印加した場合、同じく、金属製メッシュ006にAlを用いて500WのRFバイアスを印加した場合、金属製メッシュ006にW（タングステン）を用いて金属製メッシュ006を通電加熱（DC5A）した場合のpin太陽電池の変換効率を、実施例1で示した、接地したAlメッシュを用いた場合と比較して図8に示した。DC印加、R

40

50

F印加、通電加熱した何れの場合も接地したA1メッシュを用いた場合よりも優れた変換効率が得られており、プラズマを実質的に金属製メッシュ006に閉じ込めた状態で金属製メッシュ006にDCやRFを印加したり通電加熱する事がi型微結晶シリコン膜013の良質化に有効であることがわかる。

【0031】【実施例3】図4に本発明を具体的に説明するための実施例3を示す。基体002は成膜室001上部に保持され、所望の温度に加熱されている。原料ガス導入管005を通して、成膜室001下部より成膜室001内部に成膜ガスが導入される。成膜ガスは排気ポンプを使って同図右方へと排気される。高周波電力は高周波電源004から、高周波電極003を通して成膜室001内部へ導入され原料ガスを分解・励起しプラズマを発生させる。高周波電極003、および原料ガス導入部005aは金属製メッシュ006に包囲されており、発生したプラズマは実質的に金属製メッシュ006内に閉じ込められている。この例では、金属製メッシュ006は、天井部もメッシュで構成されている。従って、金属製メッシュ006は、基体002と原料ガス導入部005aの間に、実質的にプラズマを閉じ込めるように、配設されているが、基体002を閉じ込めてはいない。

【0032】実施例1および実施例2で述べたのと同様に、金属製メッシュ006は成膜室001に電氣的に接地しても良いし、或は、電氣的に絶縁され、DCやRFバイアスを印加しても良いし、或は通電加熱して用いても良い。この例では、プラズマが実質的に基体002から、分離されている為、基体002には、異常放電によるダメージをうける事がなく、素子の歩留りを大幅に向上できる効果がある。例えば、素子の歩留りが80%程度だったものを、メッシュにより放電の安定性を高めることで、容易に90%以上にすることができた。また、成膜室壁面等、所望部以外の膜堆積が大幅に減少するため、メンテナンス性も向上出来るという効果がある。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による半導体薄膜形成方法を用いれば、微結晶シリコン膜などの半*

* 導体薄膜を高品質、高速で形成でき、成膜室のメンテナンス性も向上し、生産時のスループットを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の成膜装置を示す概略断面図である。

【図2】本発明の実施例1に係る成膜装置を示す概略断面図である。

【図3】本発明の実施例2に係る成膜装置を示す概略断面図である。

【図4】本発明の実施例3に係る成膜装置を示す概略断面図である。

【図5】本発明の金属メッシュを用いることによる堆積速度向上効果を示す図である。

【図6】i型微結晶シリコン膜の形成周波数を変化させた時の、太陽電池の変換効率の変化を示す図である。

【図7】変換効率の基体温度依存性、形成圧力依存性、電力密度依存性を示す図である。

【図8】メッシュへのバイアス印加及び通電加熱の効果を示す図である。

【図9】pin型太陽電池の構成を示す模式図である。

【符号の説明】

001：成膜室

002：基体

003：高周波電極

004：高周波電源

005：ガス導入管

005a：原料ガス導入部

006：金属製メッシュ

008：バイアス電源

009：ステンレス基板

010：銀膜

011：酸化亜鉛膜

012：n型微結晶シリコン膜

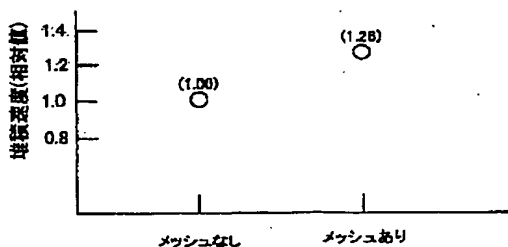
013：i型微結晶シリコン膜

014：p型微結晶シリコン膜

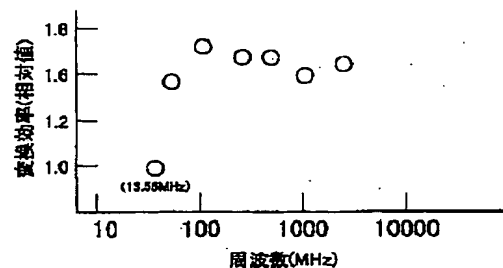
015：酸化インジウムスズ膜

016：集電電極

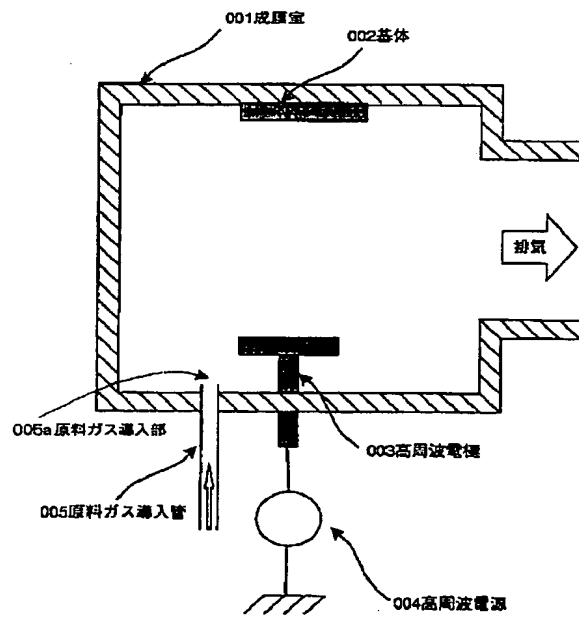
【図5】



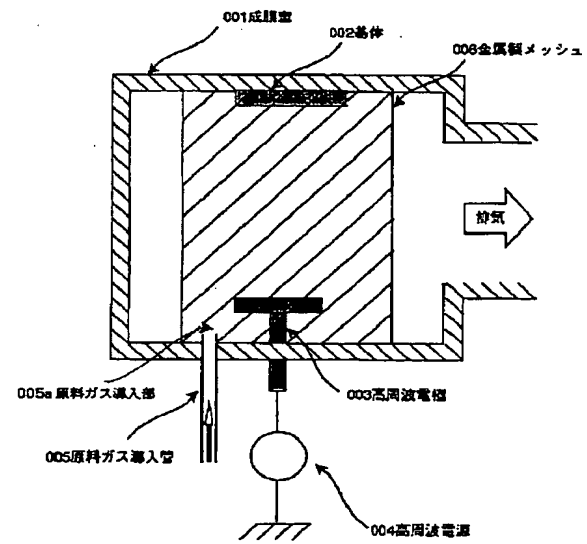
【図6】



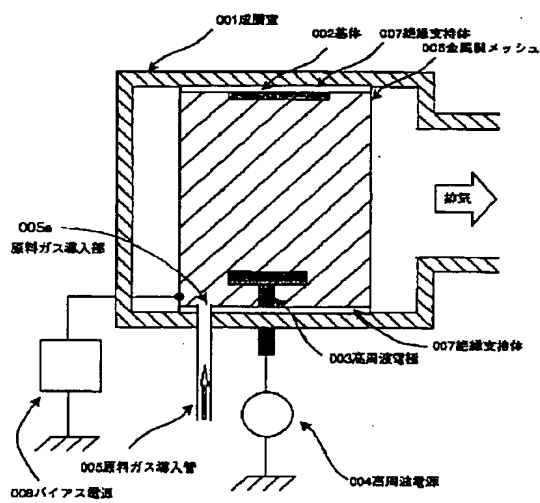
【図1】



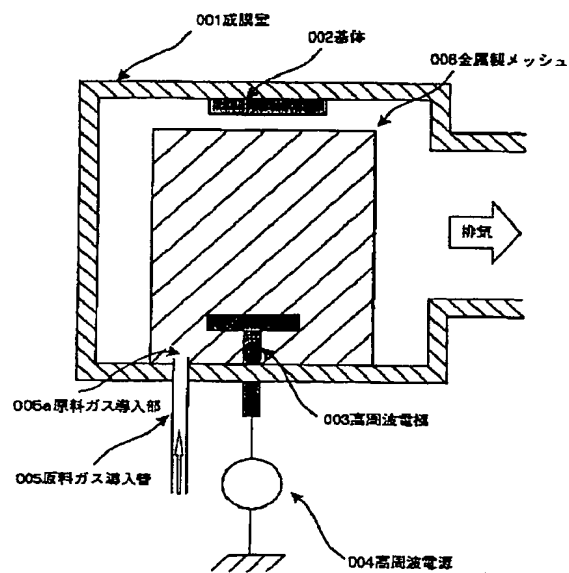
【図2】



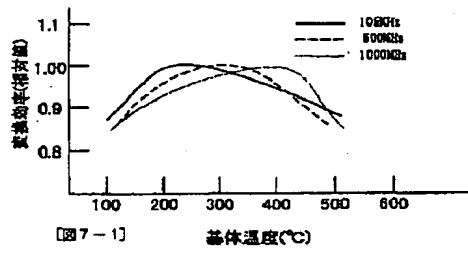
【図3】



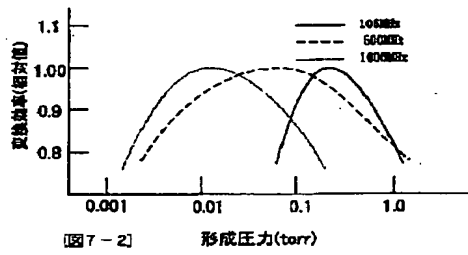
【図4】



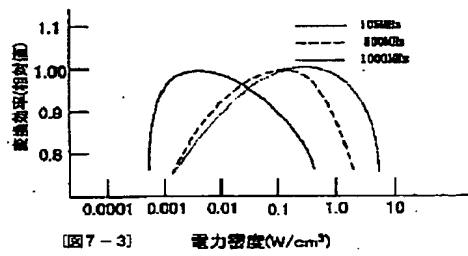
【図7】



【図7-1】

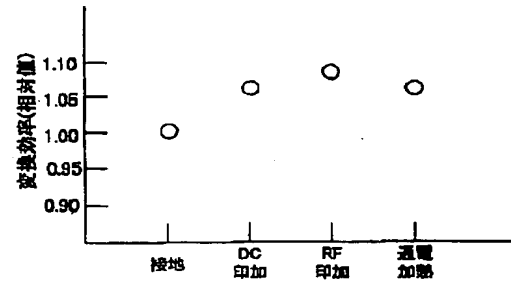


【図7-2】



【図7-3】

【図8】



【図9】

